

METHOD OF PRODUCING GLASS-LIKE COATINGS ON INORGANIC MATERIAL ARTICLES

Patent number: SU885227
Publication date: 1981-11-30
Inventor: TARASEVICH BORIS P; KHITROV MIKHAIL YU;
SIROTKIN OLEG S; GONYUKH VALERIJ M;
ZAVYALOV VIKTOR V; KUZNETSOV EVGENIJ V;
SAJFULLIN RENAT S; ASHMARIN GENNADIJ D;
BEZDENEZHNYKH INNOKENTIJ S
Applicant: KZ KHIM TEKHN INST KIROVA (SU)
Classification:
- **international:** (IPC1-7): C04B41/06
- **european:**
Application number: SU19802902410 19800328
Priority number(s): SU19802902410 19800328

[Report a data error here](#)

Abstract not available for SU885227

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 885227

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 28.03.80 (21) 2902410/29-33

(51) М. Кл.

с присоединением заявки № -

С 04 В 41/06

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.11.81. Бюллетень № 44

(53) УДК 666.97
(088.8)

Дата опубликования описания 01.12.81

(72) Авторы
изобретения

Б. П. Тарасевич, М. Ю. Хитров, О. С. Сироткин, В. М. Гоним,
В. В. Завьялов, Е. В. Кузнецов, Р. С. Сайфуллин,
Г. Д. Ашмарин и Н. С. Безденежных

(71) Заявитель

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Изобретение относится к производству изделий из керамики, стекла, силикатов, асбеста, асбобцемента, металлов и других термостойких неорганических материалов и может быть использовано при нанесении на них стекловидных защитно-декоративных покрытий.

Известен шликерный способ получения стекловидных покрытий на изделиях из неорганических материалов в виде глазурных покрытий на керамике, эмалях - на металлах [1].

Однако получение стекловидных покрытий по данному способу отличается большим количеством операций, длительностью и трудоемкостью.

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому является способ глазурирования керамических изделий путем их нагрева и обработки парами пентоксида фосфора и воды при температуре стеклообразования 950-1050°C с последующей выдержкой (термообработкой) изделий при 950-1100°C в нейтральной

среде в течение 30-60 мин и охлаждением до комнатной температуры.

Известный способ значительно упрощает процесс получения глазурного стекловидного покрытия в сравнении со шликерным способом [2].

Недостатком известного способа является то, что поверхностный слой стекловидного покрытия имеет ультрафосфатный состав, т.е. обогащен P_2O_5 , так как по мере нарастания толщины покрытия диффузия к его поверхности окислов из подложки затрудняется. Это приводит к необходимости проведения дополнительной операции термообработки покрытия в нейтральной среде для выравнивания состава покрытия по толщине, что усложняет процесс. В конвейерных аппаратах непрерывного действия проведение данной операции затруднено, в аппаратах же периодического действия удлиняет процесс, что в свою очередь обуславливает в ряде случаев недостаточную химическую ус-

тойчивость покрытия, снижение его микротвердости. Наряду с этим получаемое согласно известному способу стекловидное покрытие является бесцветным и прозрачным, что не дает возможности получать цветовую гамму покрытий.

Кроме того, известный способ ограничен применением подложек, имеющих области стеклообразования с P_2O_5 , что сужает номенклатуру покрываемых материалов, в частности затруднено получение покрытий на некоторых монокислых, а также металлических подложках.

Цель изобретения - снижение температуры и упрощение процесса получения цветных глазурей.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения стекловидных покрытий на изделиях из неорганических материалов путем нагрева до температуры стеклообразования и обработки парами P_2O_5 в присутствии паров H_2O с последующим охлаждением, при обработке дополнительно вводят пары по крайней мере одного оксида из групп B_2O_3 , SiO_2 и по крайней мере одного оксида из групп RO , R_2O_3 , RO_2 .

Обработка изделий парами P_2O_5 - H_2O в присутствии паров стекловидообразователя B_2O_3 или SiO_2 или B_2O_3 совместно с SiO_2 и RO или R_2O_3 или RO_2 или совместно RO , R_2O_3 , RO_2 позволяет получать многокомпонентные стекловидные покрытия, регулировать подачу в реакционную зону тех или иных оксидов и варьировать их количественное соотношение в покрытии. Это дает возможность получить стекловидные покрытия с различными физико-механическими характеристиками и химической устойчивостью к тем или иным реагентам, с улучшенными декоративными качествами и на различных подложках, включая монокислые, металлические и т.п.; одновременно упростить процесс за счет ликвидации операции термообработки изделий в нейтральной среде, а также снижения в ряде случаев температуры стекловидования.

Получают стекловидные глазурные покрытия на керамических изделиях из различных видов глинистого сырья, химический состав которых приведен в табл. 1, а также на изделиях из синтетической радиокерамики и асбеста, состав которых приведен в табл. 2.

Пример 1. В качестве подложки используют керамические изделия на основе глины Кошаковского месторождения следующего химического состава, мас. %: SiO_2 17,1; Al_2O_3 + TiO_2 12,06; Fe_2O_3 4,64; CaO 2,42; MgO 1,25; Na_2O + K_2O 2,86; SO_3 0,1; п.п.п. остальное.

Изделие помещают в реакционную ячейку, нагревают до 900-950°C, после чего осуществляют подачу паров P_2O_5 - H_2O . При этом одновременно в реакционную ячейку подают пары B_2O_3 - H_2O в количестве до 5-10 мол. % в парогазовой фазе. Подачу паров осуществляют путем сублимации неорганического борного сырья, например, борной кислоты с водяным паром. Длительность обработки зависит от заданной толщины покрытия. После обработки изделий в парогазовой фазе P_2O_5 - B_2O_3 - H_2O изделия охлаждают до комнатной температуры.

Гидролитическая устойчивость полученного покрытия превосходит покрытие, получаемое по известному способу - потери массы покрытия при кипячении в воде в течении 1 ч составляют, мг/см²: соответственно 0,10-0,11 по известному способу и 0,05-0,06 по предлагаемому способу.

Пример 2. В условиях, аналогичных примеру 1, получают стекловидные глазурные покрытия на керамике и асбесте в присутствии паров CoO . Последний получается в парогазовой фазе пиролитическим разложением соединений кобальта, которые предварительно пульверизируют в реакционную ячейку, например:

$Co(NO_3)_2 \xrightarrow{7100^\circ C} CoO - 2H_2O + O_2/2$
В результате получают прозрачное глазурное покрытие, окрашенное в синий цвет.

Пример 3. В условиях, аналогичных примерам 1 и 2, получают стекловидные глазурные покрытия в присутствии паров оксидов металлов, представленных в табл. 3, получая при этом покрытия, окрашенные в различные цвета либо заглушенные (непрозрачные).

Пример 4. В условиях, аналогичных примеру 1, получают также стекловидные покрытия на волокне из чистого кварцевого стекла. В результате получают волокно, у которого показатель преломления наружной оболочки не отличается от внутреннего к наружному слою от 1,458 до 1,536.

Пример 5. В качестве подложки используют трансформаторную сталь марок А-340, 3-310 (в виде ленты, предназначенной для изготовления магнитопроводов). Подложку нагревают в реакционной ячейке до 800-850°C и осуществляют подачу паров $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, как описано в примере 1. При этом в реакционную ячейку одновременно подают пары стеклообразователя SiO_2 , в качестве паров RO вводят SiO_2 , а $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и Co_2O_3 , поддерживая соотношения между окислами в парогазовой фазе в следующих пропорциях, мас. %:

Fe_2O_3 15,24; H_2O_3 26,16; SiO_2 5,16; SiO 38,93; Al_2O_3 10,95; Co_2O_3 3,56, и используя в качестве исходных веществ соответствующие пиролитически разлагаемые соединения. Например, для получения паров SiO_2 используют SiH_4 , SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ или другие кремнеорганические соединения.

Полученное стекловидное эмалевое покрытие имеет КТР $\alpha = 87 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta = 0,018$, диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{100} = 6,0$, хорошую химическую устойчивость (потеря массы в воде, определяемая порошковым методом, составляет 0,8%) и может быть использовано при изготовлении магнитопроводов.

Предлагаемый способ позволяет упростить процесс получения стекловидных покрытий, расширить цветовую гамму покрытий и номенклатуру покрываемых материалов, например, производить нанесение покрытий на кварц, осуществлять эмалирование металлов и, кроме того, имеет место дополнительный положительный эффект, выражающийся в улучшении отдельных физико-механических показателей, повышение химической устойчивости получаемых покрытий.

Таблица 1

Месторождение глинистого сырья	Химический состав, мас. %							
	SiO_2	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2}$	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$	SO_3	п.п.п.
Николаевское	65-67	$\frac{19,4-22}{0,81}$	5-7	0,72	1,35	$\frac{0,2}{2,3}$	-	Остальное
Никифоровское	57-65	$\frac{20-21}{12,08}$	59-41	0,45	1,12	$\frac{0,3}{1,33}$	-	То же
Агрызское	69,18	13,54	5,96	2,20	0,20	2,83	0,27	" "
Ивановское	70,36	13,45	2,12	3,85	1,75	2,50	0,30	" "
Гориномарийское	75,9	10,11	3,64	2,10	0,87	2,48	0,04	" "
Юшкар-Олинское	75,31	11,50	3,46	1,25	1,17	2,42	0,48	" "

Таблица 2

Керамическая масса	Химический состав, мас. %								
	SiO_2	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_2}$	Fe_2O_3	CaO	MgO	BaO	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}}$	MnO	Cr_2O_3
СК-1	54,22	0,99	0,76	-	28,6	15,4	0,03	-	-
УФ-46	14,25	73,83/0,25	0,38	1,85	0,15	3,13	0,53	-	-

Продолжение табл. 2

Керамическая масса	Химический состав, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O K ₂ O	MnO	Cr ₂ O ₃
М-7	3,7	94,2	-	2,1	-	-	-	-	-
22 КС	2,76	94,4	-	-	-	-	-	2,35	0,49
Асбест	42	0,5	1,5	-	43	Следы п.п.п.	Остальное		

Таблица 3

Оксид металла	Исходное сырьевое вещество	Схема реакции перевода соответствующего окисла в паровоздушную фазу	Внешний вид получаемого глазурного покрытия
CuO	Нитрат меди Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	$Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{730^\circ C} CuO + 2NO_2 + O_{2/2}$	Светло-зеленое
Cr ₂ O ₃	Бихромат натрия. Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	$Na_2Cr_2O_7 \xrightarrow{>400^\circ C} Cr_2O_3 + Na_2O + 3/2O_2$	Темно-зеленое
MnO ₂	Перманганат калия KMnO ₄	$2KMnO_4 \xrightarrow{>200^\circ C} 2MnO_2 + K_2O + 3/2O_2$	Фиолетовое
UO ₃	Уранил-ацетат UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	$UO_2(CH_3COO)_2 \xrightarrow{7275^\circ C} UO_3 + CO_2 + H_2O$	Золотистое
ZrO ₂	Сульфат циркония Zr(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	$Zr(SO_4)_2 \xrightarrow{>450^\circ C} ZrO_2 + 2SO_3$	Молочное глазурирование
TiO ₂	Тетраэтоксититан Ti(OC ₂ H ₅) ₄	$Ti(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{>600^\circ C} TiO_2 + H_2O + CO_2$	То же

Формула изобретения

Способ получения стекловидных покрытий на изделиях из неорганических материалов путем нагрева до температуры стеклообразования и обработки парами Fe_2O_3 в присутствии паров H_2O с последующим охлаждением, отличающийся тем, что, с целью снижения температуры и упрощения процесса получения цветных глазурей, при обработке дополнительно вводят пары

по крайней мере одного оксида из группы B_2O_3 , SnO_2 и по крайней мере одного оксида металла из группы RO , R_2O_3 , RO_2 .

45

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе
1. Энциклопедия неорганических материалов. Киев, 1977, т. 1, с. 290-291, т. 2, с. 795-796.

50

2. Авторское свидетельство СССР № 600119, кл. С 04 В 41/06, 1975.

ВНИИПИ

Заказ 10442/32

Тираж 663

Подписание

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4